

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-072184

(43)Date of publication of application : 30.05.1980

(51)Int.Cl.

C07D307/89

(21)Application number : 53-143555

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.1978

(72)Inventor : MIURA MARENORI

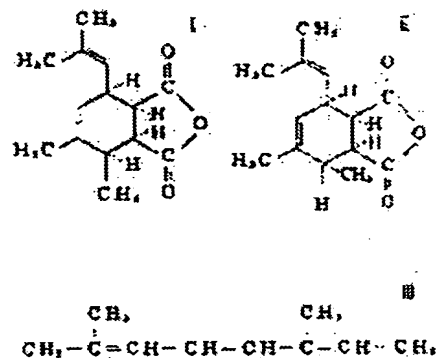
(54) LIQUEFACTION OF SOLID MALEINIZED DECATRIENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To liquefy the title compound useful as a hardener for epoxy resins, by heat-treating a maleinized decatriene, which is solid at normal temperature, in the presence of a nitrogen-containing organic compound.

CONSTITUTION: Maleinized decatriene, which is solid at normal temperature, e.g. maleinized alloocimene of formula I or II, is liquefied in the presence of a nitrogen-containing organic compound, e.g. N,N',N'-tetramethyl 1,3-butanediimine having tertiary amine nitrogen atoms, at 60W250° C. The starting material is obtained by subjecting a decatriene, e.g. alloocimene of formula III, to the Diels-Alder reaction with maleic anhydride in a solvent, e.g. benzene, at 50W150° C.

USE: Acid components for unsaturated polyester resins, e.g. alkyd resins.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55-72184

⑤ Int. Cl.³
C 07 D 307/89

識別記号

庁内整理番号
7043-4C

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月30日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ 固体の無水マレイン化デカトリエンの液状化
処理方法

15番地三菱油化株式会社中央研
究所内

⑮ 特 願 昭53-143555

⑯ 出 願 昭53(1978)11月22日

⑰ 発 明 者 三浦希機

茨城県稲敷郡阿見町大字若栗13

⑱ 出 願 人 三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 中谷守也

明 細 書

1. 発明の名称

固体の無水マレイン化デカトリエンの液状
化処理方法

2. 特許請求の範囲

1. 常温で固体の無水マレイン化デカトリ
エンを窒素原子含有有機化合物の存在下で加
熱処理することを特徴とする固体の無水マレ
イン化デカトリエンの液状化処理方法。

2. 常温で固体の無水マレイン化デカトリ
エンを予じめ窒素原子含有有機化合物の存在
下で加熱処理したのち、さらに酸性触媒又は
貴金属触媒の存在下で加熱処理することを特
徴とする固体の無水マレイン化デカトリエン
の液状化処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は固体の無水マレイン化デカトリ
エンの液状化処理方法に関するものである。

デカトリエンの無水マレイン酸付加物(本
明細書ではこれを「無水マレイン化デカトリ

エン」という。)、たとえば無水マレイン化
アロオシメン、無水マレイン化ミルセン等は
、エポキシ樹脂の硬化剤及び不飽和ポリエ
ステル樹脂製造用の酸成分等の用途に使用で
きる。しかし、これらの無水マレイン化デカト
リエンは、常温で固体のものが多く、上記の
用途に用いるには反応性及び作業性等の点か
らして液状化させるのが望ましい。このよう
に、固体の無水マレイン化デカトリエンは液
状化させる必要がある。

従来、マレイン化アロオシメンを液状化さ
せる方法としては、たとえば英国特許第
906,017号明細書には、マレイン化アロ
オシメンを190~240℃の温度で長時間
加熱処理して熱異性化により液状化すること
が記載されている。しかし、このような長時
間加熱により異性化する方法は、窒素気流中
で行なつた場合でも熱分解を起すので、蒸留
精製後に得られる液状化されたマレイン化ア
ロオシメンの収率が低い欠点があつた。また

特開昭55-72184(2)

、その蒸留精製後の液状化生成物が一時的に液状であつても、2～3日後に結晶が析出してくることが多いし、常温で液状であつても0～10℃程度の低温で結晶化する。同明細書の例6には、マレイン化アロオシメンを210～220℃で14時間加熱処理した場合の生成物を放置すれば結晶化するが、これをさらに210～220℃で5時間加熱すれば、室温に放置しても結晶化しない液状物が得られたと記載している。しかし、かかる長時間の加熱処理によりはじめて液状化できるような方法は工業的に著しく不利な方法である。

また、米国特許第3,078,235号明細書には、マレイン化アロオシメンとマレイン化ミルセンとヘキサヒドロ無水フタル酸をブレンドして液状化させたエポキシ樹脂硬化剤が提案されているが、このような常温で固体のものどうしをブレンドして液状化させるには、溶融混合工程が必要であり、コスト高とな

る欠点があつた。

本発明は常温で固体の無水マレイン化デカトリエンを容易に、かつ工業的に有利に液状化する処理方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、常温で固体の無水マレイン化デカトリエンを窒素原子含有有機化合物の存在下で加熱処理することとを特徴とする無水マレイン化デカトリエンの液状化処理方法である。

また本発明は、常温で固体の無水マレイン化デカトリエンを予じめ窒素原子含有有機化合物の存在下で加熱処理したのち、さらに酸性触媒又は貴金属触媒の存在下で加熱処理することとを特徴とする固体の無水マレイン化デカトリエンの液状化処理方法である。

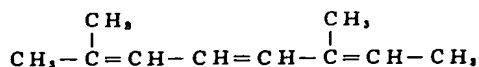
このように、常温で固体の無水マレイン化デカトリエンは、これを単に窒素原子含有有機化合物の存在下で加熱処理をすれば容易に液状化される。これは、窒素原子含有有機化合物が無水マレイン化デカトリエンの異性化

-3-

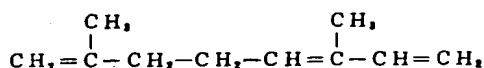
触媒として作用するため、無水マレイン化デカトリエンを窒素原子含有有機化合物の存在下で加熱すれば、種々の異性体が生成し、それらの共存によつて凝固点低下、すなわち液状化すると推測されるが、その詳細はなお不明な点が多い。

本発明の方法で用いられる常温で固体の無水マレイン化デカトリエンとしては、下記のデカトリエンを無水マレイン酸とディールス・アルダー反応させて得られる常温で固体の無水マレイン化デカトリエンがあげられる。

(I) アロオシメン



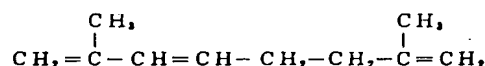
(II) オシメン



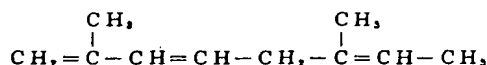
-5-

-4-

(III) 2,7-ジメチル-1,3,7-オクタトリエン



(IV) 2,6-ジメチル-1,3,6-オクタトリエン



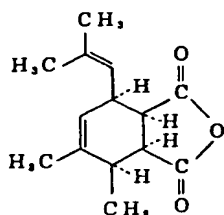
本発明において特に望ましい無水マレイン化デカトリエンはアロオシメンと無水マレイン酸の付加反応生成物、すなわちマレイン化アロオシメンであるので、このマレイン化アロオシメンについて詳述する。アロオシメンは、α-ピネン等の熱異性化反応によつて容易に得られる。α-ピネンの熱異性化反応によつて得られるアロオシメンには、トランス-シス型と、トランス-トランス型の2種類の異性体が存在し、一般市販品は通常、トランス-シス体が50～70%、トランス-ト

-612-

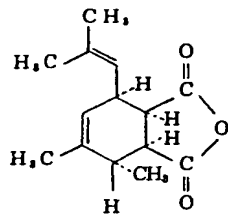
-6-

ランス体が30～50%含有されている。

かかるアロオシメンにディールス・アルダー反応によつて無水マレイン酸を付加させれば、容易にマレイン化アロオシメンとなる。かかる方法によつて得られるマレイン化アロオシメンは、通常、下記の2種類の異性体混合物であり、その融点が70℃以上、たとえば83～84℃であり、勿論常温で固体である。



(I)



(II)

本発明においては、無水マレイン化アロオ

-7-

安定性を増加させるためには100℃以上の高温でディールス・アルダー反応をさせるのが好ましい。また、その反応において樹脂化生成反応を抑制するためにヒドロキノン、メトキシキノ、キノリン、パラ-1-ブチルカテコール、2,6-ジ-1-ブチルパラクレゾール等のラジカル禁止剤をデカトリエンに対して0.01～20重量%共存させることができる。

本発明の方法において異性化触媒として用いる窒素原子含有有機化合物は、分子中に一級アミン性窒素原子、二級アミン性窒素原子、三級アミン性窒素原子、及び／又は四級アミン性窒素原子を含有する有機化合物、並びにこれら化合物の塩類等の誘導体類をはじめとする種々の窒素原子含有有機化合物である。

その一級アミン性窒素原子含有有機化合物の代表的な例としては下記のものがあげられる。

-9-

特開昭55-72184(3)

シメン以外に、前述の各種のデカトリエンと無水マレイン酸との付加反応によつて得られる各種の無水マレイン化デカトリエンも使用することができる。

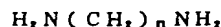
アロオシメンなどのデカトリエンと無水マレイン酸との付加反応は、通常のディールス・アルダー反応における条件が適用される。両者の反応割合は、アロオシメン等のデカトリエンに対し無水マレイン酸をほぼ等モル量、又はそれよりもやや過剰に使用するのが好ましい。適当な反応溶媒、たとえばn-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素等の溶媒の存在下で反応を行なわせてもよいし、反応溶媒の不存在下で反応を行なわせてもよい。その反応温度は溶媒を使用する場合は30℃から溶媒の沸点の範囲の温度であり、通常50～150℃である。また溶媒を使用しない場合は30～200℃の温度で反応させることができるが、液状

-8-

(I) アルキルアミン類

たとえば、オレイルアミン、ステアリアルアミン、2-エチルヘキシルアミン等がある。

(II) 下記一般式で表わされるアミン類



(式中、n = 1～20)

たとえば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等がある。

(III) 下記一般式で表わされるポリアルキレンポリアミン類



(式中、n = 2～8)

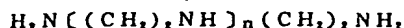
たとえば、プロピレントリアミン、ブチレントリアミン、ジエチレントリアミン等がある。

(IV) 下記一般式で表わされるポリエチレ

-613-

-10-

ンポリアミン類

(式中、 $n = 2 \sim 10$)

たとえば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等がある。

(V) アルカノールアミン類

たとえば、アミノエタノールアミン、エタノールアミン等がある。

(VI) 脂環式アミン類

たとえば、メントンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等がある。

(VII) 芳香族系アミン類

たとえば、キシレンジアミン、テトラクロール-p-キシレン-ジアミン、メタフェニレンジアミン、メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、アニリン、トルイジン等がある。

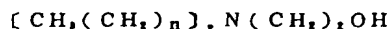
-//-

たとえばトリ-n-ブチルアミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリラウリルアミン等がある。

トリエタノールアミン。

2-ジメチル-アミノ-2-ヒドロキシプロパン。

下記一般式で表わされるジアルキルアミノエタノール類。

(式中、 $n = 1 \sim 20$)

たとえば、ジメチルアミノエタノールアミン、ジブチルアミノエタノールアミン等がある。

ヘキサメチルホスホルアミド。

(II) 脂環式三級アミン類

その例としてはN, N'-ジメチルピペラジン、N, N'-ビス[(2-ヒドロキシ)プロピル]ピペラジン、N-アルキルモルホリン、1, 4-ジアザビシク

-/3-

特開昭55-72184(4)

また、その二級アミン性窒素原子含有有機化合物の代表的な例としては、たとえばN-メチルピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン及びジエタノールアミン等がある。

また、その三級アミン性窒素原子含有有機化合物の代表的な例としては、下記のものあげられる。

(I) 脂肪族三級ジアミン類

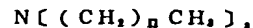
下記一般式で表わされる三級アミン類。

(式中、 $n = 2 \sim 20$)

たとえばN, N, N', N'-テトラメチル1, 3-ブタンジアミンがある。

テトラメチルグアニジン。

下記一般式で表わされる三級アミン類。

(式中、 $n = 0 \sim 20$)

-/2-

ロ[2・2・2]オクタン(トリエチレンジアミン)、ヘキサメチレンテトラミン、N, N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-アルキルピペリジン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N-アルキルピロリジンがある。

(III) 不飽和環状三級アミン類

その例としては下記のものあげられる。

ノ-ヒドロキシエチル-2-ヘプタデシルグロキサリジン。

ピリジン及びその誘導体、たとえばピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、3, 5-エチルピリジン等。

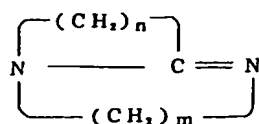
ピペラジン及びその誘導体。

キノリン及びその誘導体。

下記一般式で表わされるジアザビシクアルケン類。

-/4-

-614-



(式中、 $n=2\sim 11$ 、 $m=2\sim 6$)

たとえば、1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、1,5-ジアザ-ビシクロ[4.3.0]ノネン等がある。

イミダゾール誘導体、たとえば2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等。

イミダゾリン誘導体、たとえば2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等。

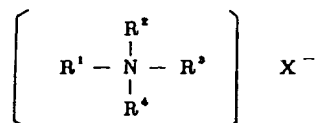
その他、オキサゾール、フラザン、チアゾール、イダゾール、プリン、キサンチン、ナフチリジン、キノキサリン等の複素環式化合物及びそれらの誘導体。

(IV) 芳香族系三級アミン類

-15-

7の石炭酸塩、ラウリルアミンの酢酸塩等がある。

さらに、その四級アンモニウム塩性鹽素含有有機化合物としては、一般式



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は一価炭化水素基であり、それぞれ同一であつても異なつていてもよい。Xは塩素、臭素又は沃素のようなハロゲン原子である。)

で表わされる化合物があげられる。そして、この一般式における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の一価炭化水素基は、通常、25個以下の炭素原子を有するアルキル基(たとえばメチル基、エチル基、ブチル基、ヘキサデシル基、オクチル基、ラウリル基等)、シクロアルキル基(たとえばシクロヘキシル、シクロヘプ

-17-

特開昭55-72184(5)

たとえばベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、N,N-ジメチルアニリン、N,N,N',N'-テトラメチルジアミノ-ジフェニルメタン、N,N-ジメチルトリイジン等があげられる。

また、上記の一般、二級又は三級アミン性鹽素原子含有化合物の塩類等の誘導体も使用できる。たとえばこれらの鹽素原子含有有機化合物の塩酸塩、硫酸塩等の鈹酸塩、2-エチルヘキシル酸塩、酢酸塩等の有機酸塩があげられる。また、ヘイドロキノン、石炭酸、ビスフェノールA等のフェノール類とこれらの鹽素原子含有有機化合物の塩類があげられる。それらの具体例としてはトリエチルアミン塩酸塩、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールの2-エチルヘキシル酸塩、ラウリルアミンの酢酸塩、1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]ウンデセン

-16-

チル等)、アリール基(たとえばフェニル)、アルカリール基(たとえば、メチルフェニル、ドデシルフェニル)、又はアリールアルキル基(たとえば、ベンジル、フェニルプロピル等)である。この一般式で表わされる四級アンモニウム塩の具体例としては、たとえばテトラエチルアンモニウムアイオダイド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等がある。

その他の四級アンモニウム塩としては、カチオン活性剤として知られる、たとえばアルキルアミドメチルピリジウムクロライド、ラウリルピコリウムクロライド等、両性活性剤として知られる、たとえばラウリルベタイン、ステアリルベタイン等、さらにはポリスチレン樹脂等から誘導される陰イオン交換樹脂等があげられる。

そして、これらの各種の鹽素原子含有有機

-615-

-18-

特開昭55-72184(6)

化合物として好ましいものは、一級アミン性窒素原子、二級アミン性窒素原子、三級アミン性窒素原子及び／又は四級アンモニウム塩性窒素原子を含有する有機化合物及びそれらの塩類等の誘導体であり、特に好ましいものは三級アミン性窒素原子を含有する有機化合物もしくはその塩類及び四級アンモニウム塩性窒素原子を含有する有機化合物である。

本発明におけるこれらの窒素原子含有有機化合物の使用量は、無水マレイン化デカトリエンに対して0.005重量%以上、好ましくは0.01～2.0重量%である。窒素原子含有有機化合物の添加は、無水マレイン化デカトリエンにそのまま添加してもよいし、アセトン等の溶剤に溶解して添加するなどの種々の他の方法で添加してもよい。さらに、窒素原子含有有機化合物を担体に担持させたものを充填塔に充填し、この充填層に無水マレイン化デカトリエンを所望の反応温度で通過させて、反応を行なわせてもよい。

-19-

イールス・アルダー反応時に窒素原子含有有機化合物を添加しておき、無水マレイン化と同時に異性化することができる。この場合に存在せしめる窒素原子含有有機化合物は塩基性の強い、 δ -ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデセン-7のようなものが好ましい。

本発明の処理方法にしたがつて処理をして得られる液状化生成物は、そのままでもエポキシ樹脂硬化剤に使用できるが、優れた硬化物を得るには蒸留精製するのが望ましい。なお、そのままでエポキシ樹脂硬化剤として使用した場合には、異性化触媒として添加した窒素原子含有有機化合物が硬化促進剤として作用をするので、硬化促進剤の添加を省略できることもある。

また、このようにして異性化された液状物はそれ自身安定であるが、上記窒素含有有機化合物より選ばれた化合物の存在下で加熱変性した後、更に酸性触媒または貴金属触媒を

本発明の処理方法における加熱温度条件は、あまり低温では液状化に長時間を要するし、あまり高温では分解反応や樹脂化物生成反応が起り、目的の液状化物の収率が低下する。その反応温度は、通常、60～250℃、好ましくは100～220℃である。また、加熱処理時間は、触媒の種類、触媒量及び反応温度等によつて変化するので、一概に一般的な規定ができないが、通常、10分～10時間、好ましくは0.5～3時間である。

なお、上述のように、異性化触媒の窒素原子含有有機化合物を軽石、活性炭、けいそう土、シリカゲル、モレキュラーシーブ等の担体に担持させ、この担持触媒を充填した塔内に無水マレイン化デカトリエンの蒸気を所定の反応温度で通過させて、連続的に加熱処理をすることができるが、このような場合には、200～250℃の高温で短時間の加熱処理をさせる。

また、デカトリエンと無水マレイン酸のデ

-20-

添加し、加熱変性すれば液状安定性は更に向上する。

この二段目の異性化の酸性触媒としては、例えばポリリン酸、三弗化ホウ素のエチルエーテル塩、五酸化リン、硫酸、リン酸、オキシ塩化リン、五塩化リン、ヨウ素、酸性硫酸ナトリウム、ピロリン酸、メタリン酸、ピロ硫酸、クロルスルホン酸、シリカ、アルミナ、酸性イオン交換樹脂、芳香族スルホン酸、酸性白土、活性白土、塩化アルミニウム、四塩化チタン、塩化第二スズ、三塩化ホウ素等が挙げられ、貴金属触媒としては、ロジウム、ルテニウム、パラジウム等が挙げられる。

また、この二段目の異性化の加熱処理条件は、加熱温度があまり低温では液状化に長時間を要するし、あまり高温では分解反応や樹脂化生成反応が多くなり目的の液状化物の収率を低下させる。反応温度、反応時間、触媒量は触媒の種類によつて異なるので一概に一般的な規定はできないが、通常二段目の反応温

-21-

-616-

-22-

70重量%である。

さらに、本発明の液状化生成物をエポキシ樹脂硬化剤として使用する場合には、必要に応じて硬化促進剤を併用することができる。たとえば、トリアルキルアミン、N-ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン、ピペリジン、ジメチルアミノメチルフェノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールのヘキソエート、イミダゾール類(たとえば2-エチル-4-メチルイミダゾール)、ジシアンジアミド及びトリフェニルホスフィン等の硬化促進剤を併用することができる。硬化促進剤の併用量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1〜5重量部が好ましい。なお前述のように、本発明の液状化生成物を蒸留等の精製をせずに硬化剤として使用する場合には、残存する窒素原子含有有機化合物が硬化促進剤としての作用をするので、新たに硬化促進剤を添加する必要性のないことが

-27-

レーター吸引による減圧(減圧度20mmHg)下に過剰のアロオシメンを留去した。生成無水マレイン化アロオシメンの融点は70〜80℃であつた。

上記のようにして得られた無水マレイン化アロオシメン60gを攪拌機、温度計、コンデンサー及び窒素導入管を付設した四つ口フラスコに入れ、約100℃に加熱して溶解した。これにトリ-n-ブチルアミン0.3gを加え、190℃で窒素を導入しながら1時間攪拌処理をした。この間にトリ-n-ブチルアミンは均一に溶解した。

処理後の生成物を減圧度0.5mmHgで単蒸留し、147〜175℃/0.5mmHgの留分として、淡黄色の液状の無水マレイン化アロオシメン57g(原料の無水マレイン化アロオシメンに対する収率95%)を得た。その粘度(B型粘度計)は25℃で87cpsであつた。

この液状無水マレイン化アロオシメンは、

-29-

特開昭55-72184(B)

多い。

次に実施例及び実験例をあげて説明をする。

実施例1

無水マレイン酸68.6g(7.0モル)を攪拌機、温度計、コンデンサー、滴下ロート及び窒素導入管を付設した容量3ℓの四つ口フラスコに入れ、攪拌及び窒素ガス導入をしながら140℃に加熱した。130〜140℃の温度を保持しながら1000g(0.735モル)のアロオシメン(安原油脂工業株式会社製品)を徐々に滴下した。反応熱のために温度が上昇するのでウォーターバスで冷却して、反応温度を130〜140℃に保つた。約1時間かかつてアロオシメンの滴下を終了後、さらに反応を完結させるために130〜140℃で10分間攪拌を続けた。反応液はアロオシメンの滴下時には赤色であり、反応が終了するにつれて淡褐色に変化した。

反応終了後、100℃以下の温度でアスピ

-28-

常温(20〜25℃)で2週間以上放置しても、或いは冷蔵庫中(5℃)で5日放置しても、いずれも結晶化しなかつた。しかし、この液状無水マレイン化アロオシメン10gに対して、液状化処理前の上記の無水マレイン化アロオシメンを0.1g添加して冷蔵庫中(5℃)で放置したところ、3日後に結晶化した。

実施例2〜10

実施例1におけると同様にして製造した無水マレイン化アロオシメンを用い、表1に示すように窒素原子含有有機化合物の種類、その添加量、反応温度及び反応時間を種々に変更し、そのほかは実施例1における方法に準じて該無水マレイン化アロオシメンの液状化処理をした。

その結果は表1に示すとおりであつた。

-618-

-30-

特開昭55-72184(9)

吸

実施例	窒素原子含有有機化合物 種 類	使用量 (%)	反応温度/時間	液状化生成物	
				粘度 ^{※2} (cps)	収率 ^{※1} (%)
1	トリ- <i>n</i> -ブチルアミン	0.5	190°C/1 hr	87	95
2	トリエチルアミン	1.0	200°C/1.5 hr	98	92
3	トリエチルアミン塩酸塩	1.0	200°C/1 hr	92	94
4	臭化セチルトリメチルアンモニウム	1.0	180°C/1 hr	90	93
5	トリエチレンテトラミン	1.5	200°C/2 hr	103	90
6	1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7	0.05	190°C/1 hr	95	94
7	1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7	0.5	140°C/1 hr	88	95
8	トリ- <i>n</i> -ブチルアミン	0.5	150°C/0.5 hr	93	94
9	イソキノリン	1.0	200°C/2.0 hr	110	93
10	2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)フェノール-NO ₂ -エチルヘキサン酸塩	1.0	200°C/1.0 hr	100	93

表1の注

※1 : 原料無水マレイン化アロオシメンに対する重量%

※2 : 測定温度25℃

※3 : 原料無水マレイン化アロオシメンに対する重量%(以下、同様)

実施例11

無水マレイン酸69g(0.7モル)を攪拌機、温度計、コンデンサー、滴下ロート及び窒素導入管を付設した容量200mlの四つ口フラスコに入れ、攪拌及び窒素ガス導入をしながら130~140℃に加熱し、この温度を保ちながら50g(0.37モル)のアロオシメンと純度50%のα-テルピネン(安原油脂工業株式会社製品)100g(0.37モル)の混合溶液を徐々に滴下した。約1時間かかつて滴下を終了し、さらに10分間攪拌した。得られた生成物を減圧度20mmHgで蒸留精製した蒸留直後の生成物、すなわち無

-31-

水マレイン化アロオシメンと無水マレイン化α-テルピネンとからなる混合酸無水物は液状であつたが、3日後には結晶化した。

上記のようにして得られた無水マレイン化アロオシメンと無水マレイン化α-テルピネンの混合物にトリ-*n*-ブチルアミン0.8g(酸無水物混合物の理論収量に対して0.5重量%)を加え、190℃で0.5時間攪拌した。得られた生成物を減圧度0.5mmHgで単蒸留し、155~180℃/0.5mmHg留分として淡黄色の液状の混合酸無水物150g(収率91%)を得た。その粘度は25℃で260cpsであつた。

この液状の混合酸無水物は常温(20~25℃)、5℃の冷蔵庫内、及び-20℃の冷蔵庫内において、いずれも2か月以上液状に安定に保たれた。また、この液状の混合酸無水物10gに、実施例1において製造した無水マレイン化アロオシメンの結晶0.1gを添加して、冷蔵庫内(5℃)に放置したとこ

-33-

-32-

ろ、同様に2か月以上液状に安定に保たれた。

実施例12~15

実施例11において滴下した混合溶液の代わりに、表2に記載したアロオシメンとα-テルピネン(実施例11で用いたと同一のもの)又はミルセン(純度75%)との種々の割合の混合溶液を滴下し、そのほかは実施例11と同様にして無水マレイン化反応をさせ、得られた無水マレイン化物を同様にして異性化反応させた。

得られた液状化後の各混合酸無水物の粘度及び収率は表2に示すとおりであつた。また、この液状の混合酸無水物について実施例11におけると同様の安定性試験をしたところ、いずれも2か月以上液状に安定に保たれた。

-34-

-619-

表 2

実施例	原料不飽和炭化水素の混合割合 (重量%)				液状化生成物	
	アロキシメン	α-テルピネン	ミルセネン	粘度 ^{※1} (cPs)	粘度 ^{※3} (cPs)	収率 ^{※2} (重量%)
11	50	50	—	260	92	92
12	50	—	50	105	90	90
13	60	40	—	222	93	93
14	70	—	30	112	92	92
15	30	70	—	350	87	87

注) ^{※1} : 表中の数字は50%純度のα-テルピネン溶液を100%換算して示す。
^{※2} : 表中の数字は75%純度のミルセネン溶液を100%換算して示す。
^{※3} : 25℃で測定した値を示す。

かいて得た固体の無水マレイン化アロキシメンを0.1g配合し、5℃の恒温室に2ヵ月保存しても液状を保つていた。

実施例 17~22

実施例1で得た液状の無水マレイン化アロキシメン200gに、二段目の異性化触媒として表3に示す各種酸性触媒を用い、この触媒量、二段目の処理温度、処理時間及び後処理法を同表に示す条件で行つた他は実施例16と同様にして液状物を得た。

この液状物の25℃における粘度、実施例11におけると同様の4項目の液状安定性試験の結果を収率とともに表3に示す。

表 3

実施例	二段目触媒名	触媒量 (g)	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	後処理	生成物の粘度 (cPs)	収率 (%)	液状安定性
17	シリカ・アルミナ	16	200	1	戸過	120	89	いづれの項目も安定
18	ポリリン酸	1	160	2	水洗 [*]	118	92	"
19	BF ₃ -エーテル ^{**}	10	100	3	水洗 [*]	120	91	"
20	五酸化リン	6	160	2	なし	115	90	"
21	硫酸	2	150	6	水洗 [*]	120	87	"
22	イオン交換樹脂 ^{***}	20	120	4	戸過	120	88	"

* : メチルイソブチルケトン150mlを添加した後、さらに水を100ml加えて水洗し、水層を分離後、減圧蒸留した。
** : BF₃含有量 47重量%
*** : アンバー・リスト15 (ローム・アンド・ソーン・ハース社製商品名)

実施例 16

実施例1で得た液状の無水マレイン化アロキシメン200gに粉末状のシリカ・アルミナN-63/・L (日揮化学(株)製品名、シリカ87%、アルミナ13%)16gを加え、180℃で4時間攪拌したのち、室温まで冷却し、ついでメチルイソブチルケトン150mlを加えてシリカ、アルミナ等の不溶分を戸過、分離し、更に可溶分中のメチルイソブチルケトンを変ポレーターを用いて除去した。

次に残渣を減圧蒸留して、減圧度1.5mmHgで145~170℃の留分を170g (収率85%)を得た。

この液状化無水マレイン化アロキシメンの25℃における粘度は125センチポイズであつた。また、この液状物は20℃、50℃、-20℃の各恒温室中に2ヵ月間保存しても液状を保つた。

更に、この液状化合物10gに実施例1に

実験例 1

エポコート 828 (シエル化学社商品名、エポキシ当量 / 89、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのグリシルエーテル) / 100 部 (重量部、以下同じ。) に、硬化剤として実施例 1 において得られた無水マレイン化アロオシメンの液状化処理物 / 20 部及び硬化促進剤としてベンジルジメチルアミン 2 部を常温で均一に攪拌混合し、2 mm Hg の減圧下で脱泡してエポキシ樹脂組成物を調製した。

この組成物は粘度が 250 で約 19 ポイズであり、注型が極めて容易であつた。

この樹脂組成物を 80℃ で 3 時間前硬化させ、次いで 120℃ で 6 時間後硬化させたところ、表 4 に示すとおり of 強じんな硬化樹脂が得られた。

実験例 2

硬化剤として実施例 1 で得られた無水マレイン化アロオシメンと無水マレイン化テル

特開昭55-72184(11)

ピネンの混合酸無水物の液状化物 90 部を用いた以外は、実験例 1 と同様にしてエポキシ樹脂を硬化させた。

その結果は表 4 に示すとおりであつた。

実験例 3

硬化剤として実施例 1 で得られた無水マレイン化アロオシメンと無水マレイン化ミルセンの混合酸無水物の液状化物 / 30 部を用いた以外は、実験例 1 と同様にしてエポキシ樹脂を硬化させた。

その結果は表 4 に示すとおりであつた。

実験例 4

硬化剤として実施例 1 で得られた液状の無水マレイン化アロオシメン / 20 部を用いる以外は、実験例 1 と同様にしてエポキシ樹脂を硬化させた。

その結果は表 4 に示すとおりであつた。

参考例

硬化剤として液状のメチルテトラヒドロフタル酸無水物 (日立化成株式会社商品名 HN

-39-

- 2200) 80 部を用いた以外は、実験例 1 と同様にしてエポキシ樹脂を硬化させた。
その結果は表 4 に示すとおりであつた。

-40-

-41-

-621-

特開昭55-72184(12)

表 4

	実験例No.					参考例
		1	2	3	4	
樹脂 (重量部) 配合	エポコート828	100	100	100	100	100
	硬化剤					
	実施例1の液状化物	120	—	—	—	—
	実施例11の混合液状化物	—	90	—	—	—
	実施例14の混合液状化物	—	—	130	—	—
	実施例17の液状化物	—	—	—	120	—
	液状メチルテトラヒドロフタル酸無水物	—	—	—	—	80
	硬化促進剤(ベンジルジメチルアミン)	2	2	2	2	2
硬化樹脂の 物性	曲げ強さ ※1 (kg/cm ²)	143	140	140	140	150
	曲げ弾性率 ※1 (kg/cm ²)	310	310	300	310	320
	熱変形温度 ※2 (℃)	123	111	115	115	125
	耐熱衝撃性(クラック抵抗値) ※3	1	1	1	1	0
	誘電率 ※4					
	23℃ 50 Hz	3.3	3.5	3.2	3.3	3.7
	1 KHz	3.2	3.5	3.2	3.2	3.7
	100 KHz	3.2	3.4	3.1	3.2	3.6
	耐水性 ※5 (重量増加%)	0.35	0.38	0.33	0.32	0.56

-42-

-43-

表4の注

- ※1 JIS K-6911により測定。
- ※2 ASTM D-648-45Tにより測定。
- ※3 1/2インチ六角ナット法(オリファント・ワッシャー法に準ずる)。
- ※4 ASTM D-150-54Tにより測定。
- ※5 JIS K-6911に準拠、常温2週間後の重量増加%で示す。

表4に示された結果から明らかなように、
実施例において得られた液状化生成物はエポ
キシ樹脂硬化剤として優れたものである。

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 中谷 守也



-44-

-622-